

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-273880

(43)Date of publication of application : 05.10.2001

(51)Int.Cl.

H01M 2/16
H01M 10/40

(21)Application number : 2000-086712

(71)Applicant : JAPAN STORAGE BATTERY CO
LTD

(22)Date of filing : 27.03.2000

(72)Inventor : MURAI TETSUYA
WATARI KOYO

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery with stable performance even when used at high electric potential of positive electrode at 4.2 V or more, and with safety having high discharge capacity.

SOLUTION: This nonaqueous electrolyte secondary battery to solve the problem has a positive electrode plate, a separator and a negative electrode. The battery is so constituted that the separator is a multi-layered film having a microporous structure in which at least two or more single-layered films are laminated, and that the single-layered film facing the positive electrode of the multi-layered film is a single-layered film made of a polypropylene.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-273880
(P2001-273880A)

(43) 公開日 平成13年10月5日 (2001. 10. 5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
H 0 1 M 2/16		H 0 1 M 2/16	P 5 H 0 2 1
10/40		10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願2000-86712 (P2000-86712)	(71) 出願人	000004282 日本電池株式会社 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地
(22) 出願日	平成12年 3 月27日 (2000. 3. 27)	(72) 発明者	村井 哲也 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地 日本電池株式会社内
		(72) 発明者	亘 幸洋 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地 日本電池株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 正極の電位が4. 2 V以上の高電位で使用する
場合であっても性能の安定した、しかも安全で高放電容
量を有する非水電解質二次電池を提供することにある。

【解決手段】 前記課題を解決する、本発明の非水電解質
二次電池は、正極板と隔離体と負極板とを有する非水電
解質二次電池において、前記隔離体が単層膜を少なくと
も2層以上積層してなる微多孔構造を有する多層膜であ
って、該多層膜の正極板に対向する単層膜がポリプロピ
レン製の単層膜であることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】正極板と隔離体と負極板とを有する非水電解質二次電池において、前記隔離体が単層膜を少なくとも2層以上積層してなる微多孔構造を有する多層膜であって、該多層膜の正極板に対向する単層膜がポリプロピレン製の単層膜であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】完全充電後の正極の電位が金属リチウムの溶解析出電位に対して4.2V以上であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】上記多層膜のうち、少なくとも1層がポリエチレン製の単層膜であることを特徴とする請求項1または2に記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、携帯用無線電話、携帯用パソコン、携帯用ビデオカメラ等の電子機器が開発され、各種電子機器が携帯可能な程度に小型化されている。それに伴って、内蔵される電池としても、高エネルギー密度を有し、且つ軽量なものが採用されている。そのような要求を満たす典型的な電池は、特にリチウム金属やリチウム合金等の活物質、又はリチウムイオンをホスト物質（ここでホスト物質とは、リチウムイオンを吸蔵及び放出できる物質をいう。）である炭素に吸蔵させたリチウムインターカレーション化合物を負極材料とし、正極負極の隔離体には、主としてポリエチレンやポリプロピレンなどの微多孔膜からなる隔離体を用い、 LiClO_4 、 LiPF_6 等のリチウム塩を溶解した非プロトン性の有機溶媒を電解液とする非水電解質二次電池である。

【0003】その中で、前記隔離体の研究開発がさかんに行われている。例えばポリプロピレン製隔離体は機械的強度が高いことから電池の短絡などを防止することができ、またポリエチレン製隔離体は低融点であるという特性から電池が異常温度上昇を生じた際に熔融変形し正負極間の電氣的遮断が良好に行われて電池の安全性を確保できる、などが一般的に知られている。

【0004】さらに、上記の如くの特性を兼ね備えることを目的として異なる材質の隔離体を積層させた多層構造の隔離体、例えばポリエチレン層とポリプロピレン層とからなる複合隔離体などが知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、例えば4.2V以上の高電圧電池の要求などから、高電圧あるいは高温で使用した場合にはガスを発生し、ガス発生に伴う内圧の上昇により電池が膨らんでしまうという問題があった。本発明者は、鋭意検討を重ねたところ、その原因が、正極の電位が4.2V以上においてポリエチレン製の

の隔離体が酸化されてしまうことによるものである、ということを見出した。

【0006】そこで本発明は、上記原因を見出すことによってなされたもので、その目的とするところは、高電圧、特に正極の電位が4.2V以上の高電位で使用する場合であっても性能の安定した、しかも安全で高放電容量を有する非水電解質二次電池を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決する、本発明の非水電解質二次電池は、正極板と隔離体と負極板とを有する非水電解質二次電池において、前記隔離体が単層膜を少なくとも2層以上積層してなる微多孔構造を有する多層膜であって、該多層膜の正極板に対向する単層膜がポリプロピレン製の単層膜であることを特徴とする。

【0008】本発明によれば、正極による隔離体の酸化を防止することができるので、隔離体からのガス発生がなく、安全な非水電解質二次電池とすることができる。

【0009】正極の電位が、金属リチウムの溶解析出電位に対して4.2V以上となる非水電解質二次電池にあつては、その正極の電位により隔離体が酸化され、例えば水素ガスなどが発生し、電池の体積膨張、さらには爆発に至る危険性を有しているので、特に上記のような電池において正極側にポリプロピレンを対向させることが好ましい。

【0010】さらに好ましくは、上記単層膜のうち、少なくとも1層がポリエチレン製の単層膜がよい。また、上記多層膜の負極板に対向する単層膜がポリエチレンであればより好ましい。ポリプロピレン層を有する場合には、電池の温度が異常上昇する際に、約120℃の比較的低温でポリプロピレンが熔融変形し、正極と負極との間の電氣的遮断が行われるからである。

【0011】さらに好ましくは上記多層膜のうち、少なくとも1層が二軸延伸されてなる単層膜か、または少なくとも2層が一軸延伸されてなる単層膜であつて前記2層の延伸方向が互いに異なっていればよい。前記多層膜の機械的強度を高めることができるからである。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる隔離体は、単層膜を2層以上積層されてなる多層膜であつて、微多孔構造を有したものである。その基本的特性として、正極材と負極材を物理的な接触による短絡がないように分離し、電氣的絶縁性を有し、電解質を保持した状態ではイオン透過性が良くて電気抵抗が低く、電解質に対して化学的に安定であると同時に電気化学的にも安定であり、電解液に対して濡れ易くて電解液の保持性が良く、膜厚を薄くすることができ、電池製造時および使用時に必要とされる機械的強度を有したものを使用することができる。

【0013】上記単層膜の材質として好ましくはポリオ

レフィンであり、より好ましくはポリエチレン、ポリプロピレンがよい。

【0014】種々の単層膜を組み合わせて積層させることにより、特性上より好ましい隔離体を製造することができる。

【0015】本発明においては、上記多層膜のうち、正極板に対向する単層膜にポリプロピレン製を用いる。より好ましくは、完全充電後の正極の電位が金属リチウムの溶解析出電位に対して4.2V以上となる非水電解質二次電池において、上記多層膜の正極板に対向する単層膜にポリプロピレン製の単層膜を用いるのがよい。

【0016】電位の測定は、公称の充電方法にて完全充電した後、共通電解液中に金属リチウムを参照極として測定、すなわち金属リチウムの溶解析出電位に対して正極の電位を測定するものとする。

【0017】好ましくは、上記多層膜中の単層膜のうち、少なくとも1層がポリエチレン製の単層膜がよい。

【0018】より好ましくは、正極側にポリプロピレン層、負極側にポリエチレン層が対向するように配置したものがよい。

【0019】正極対向部のポリエチレン層の厚みはどのような厚みでもよく、また3層以上の多層膜の場合には中間層の隔離体の材質は適宜選択することができる。

【0020】さらに好ましくは、上記隔離体の多層膜中の少なくとも1層が二軸延伸されてなる単層膜で構成されてなるもの、または少なくとも2層以上の一軸延伸の単層膜をそれらの延伸方が互いに交差するように構成されてなるものがよい。

【0021】正極板、負極板、電解液などの電池を構成する他の部材については特に制限されず、非水系電解質二次電池用として従来公知の、或いは提案されている種々の材料を使用することが可能である。

【0022】本発明に使用する発電要素の形状としては、断面が長円形巻回型に限られるものではなく、断面が円形巻回型非円形巻回型あるいは平板型極板を、隔離体を介して積層するスタック型や、シート状極板を折りたたんで隔離体を介して積層する型などあらゆる形状の発電要素を使用することができる。

【0023】また本発明においては、鉄、アルミニウム等の金属ケース、気密構造を有する袋状単電池ケース等を使用することができる。

【0024】本発明になる非水電解質二次電池に使用する電解液としては、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの有機溶媒や、これらとジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタン、γ-ブチラクトン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、1,2-ジエトキシメタン、テトラヒドロフラン、2-

メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、メチルアセテート、酢酸エチルメチル、トリフルオロ酢酸メチル等の極性溶媒、あるいはこれらの混合溶媒に、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{LiN}(\text{COCF}_3)_2$ 、および $\text{LiN}(\text{COCF}_2\text{CF}_3)$ などの塩もしくは混合物を例えば0.7~2.0M(モル/リットル)の割合で溶かした溶液を用いることができる。

【0025】好ましくは、低粘度で低分子量の鎖状カーボネート(ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート)を用いた電解液がよい。低温、高率放電特性を向上させることができるからである。

【0026】正極材料(活物質)としては、リチウムを吸蔵放出可能な化合物であって、例えば無機化合物として、組成式 Li_xMO_2 、または $\text{Li}_y\text{M}_2\text{O}_4$ (ただしMは遷移金属、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 2$)で表される複合酸化物、トンネル状の空孔を有する酸化物、積層構造の金属カルコゲン化合物などを用いることができる。さらにその具体例としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 MnO_2 、 FeO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 、 TiS_2 等が挙げられる。また有機化合物としては、たとえば導電性ポリマー等が挙げられる。さらに無機化合物、有機化合物を問わず、上記各種活物質を混合して用いてもよい。負極材料たる化合物としては、Al、Si、Pb、Sn、Zn、Cd等とリチウムとの合金、 SiO 、 LiFe_2O_3 、 WO_2 、 MoO_2 等の遷移金属酸化物、グラファイト、カーボン等の炭素質材料、 $\text{Li}_5(\text{Li}_3\text{N})$ 等の窒化リチウム、もしくは金属リチウム箔、又はこれらの混合物を用いてもよい。

【0027】

【実施例】以下に、本発明の実施例を、比較例とあわせて、説明する。

【0028】(実施例1)正極板と隔離体と負極板とを有する長円形巻回型発電要素が非水系の電解液とともに金属ラミネート樹脂フィルムを熱溶着してなる金属ラミネート樹脂フィルムケースに収納した。

【0029】正極活物質にはリチウムコバルト複合酸化物を用いた。正極板は厚さ20 μm のアルミニウム箔集電体に上記のリチウムコバルト複合酸化物を活物質として保持したものである。正極板は、結着剤であるポリフッ化ビニリデン6部と導電剤であるアセチレンブラック3部とを活物質91部とともに混合し、適宜N-メチルピロリドンを加えてペースト状に調製した後、その集電体材料の両面に塗布、乾燥することによって製作した。

【0030】負極板は、厚さ14 μm の銅箔集電体に、ホスト物質としてのグラファイト92部と結着剤としてのポリフッ化ビニリデン8部とを混合し、適宜N-メチルピロリドンを加えてペースト状に調製したものを塗布、プレスすることによって製作した。隔離体はポリエ

チレン単層微多孔膜とし、また、電解液は、 LiPF_6 を 1.2 mol/l リットル含むエチレンカーボネート：ジエチルカーボネート＝ $3:7$ （体積比）の混合液とした。

【0031】極板の寸法は、正極板が厚さ $185\text{ }\mu\text{m}$ 、幅 45 mm 、隔離体が厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ 、幅 48 mm 、負極板が厚さ $160\text{ }\mu\text{m}$ 、幅 46.5 mm であり、正極板及び負極板にそれぞれリード端子を溶接し、順に重ね合わせてポリエチレンの長方形の巻芯を中心として、長辺が発電要素の巻回中心軸と平行になるよう、その周囲に長円渦状に巻回して、 $48 \times 33.2 \times 3.23\text{ mm}$ の大きさの発電要素とした。

【0032】そして、電極の絶縁部分をポリエチレンからなる巻き止め用テープ（ここでは接着剤が片面に塗布されている）で電極幅（発電要素の巻回中心軸と平行な発電要素の長さ）に相当する長さを、巻回中心軸と平行な発電要素側壁部分に貼り付け、発電要素を巻き止め固定した。

【0033】これを金属ラミネート樹脂フィルムケースに、その巻回中心軸が袋状金属ラミネート樹脂フィルムケースの開口面に垂直となるように収納し、リード端子を固定して密封し、各電極と隔離体が十分湿潤し、発電要素外にフリーな電解液が存在しない量の電解液を真空注液した。最後に密封溶着をおこない非水電解質二次電池（電池記号A）をそれぞれ10個ずつ製作した。

（実施例2）隔離体の材質がポリプロピレン単層微多孔膜であること以外は、実施例1と同様の非水電解質電池（電池記号B）をそれぞれ10個ずつ製作した。

（実施例3）隔離体が2層の微多孔膜であって、正極対

向部の単層膜の材質がポリプロピレン、負極対向部の単層膜がポリエチレンであること以外は、実施例1と同様の非水電解質電池（電池記号C）をそれぞれ10個ずつ製作した。

（実施例4）隔離体が2層の微多孔膜であって、正極対向部の単層膜の材質がポリエチレン、負極対向部の単層膜がポリプロピレンであること以外は、実施例1と同様の非水電解質電池（電池記号D）をそれぞれ10個ずつ製作した。

【0034】試作したこれらの電池を、充電電圧 4.2 V 、 1 CA の充電電流にて定電流定電圧充電を常温で行い、 100°C の高温槽に3時間放置した後、電池の膨れと、漏液の有無を確認した。

【0035】また、これらの電池を、電源電圧 10 V 、 1 CA の充電電流で連続充電を行い、電池の安全性を確認した。試験結果を表1に示す。

【0036】正極側にポリプロピレン層を配置した電池は、高温放置時の膨れが抑制できた。試験後のセルを解体した結果、正極側のポリプロピレンが酸化を受け、黒色になっているのが確認された。また、ポリエチレン製の単層膜を負極側に配置した電池は、過充電時の安全性がポリプロピレン製の単層膜よりも良好であった。これは、過充電時の負極の発熱により、単層膜がシャットダウンしていることが、電池解体から確認された。

【0037】以上の結果により、正極側にポリプロピレン層を、負極側にポリエチレン層を配置した電池が、高温放置時の膨れと過充電時の安全性に優れていることが明らかになった。

【表1】（試験結果）

電池記号	正極側	負極側	膨れ / mm	漏液の有無	破裂発火の有無
A	PE	PE	13	あり	なし
B	PP	PP	2	なし	あり
C	PP	PE	2	なし	なし
D	PE	PP	13	あり	あり

【0038】PE：ポリエチレン、PP：ポリプロピレン

【0039】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の非水電解質電池では、隔離体の正極対向部にポリプロピレン製の単層膜を用いることにより、高温あるいは高電圧での使

用時における隔離体からのガス発生を抑制することができ、安全性を高めることができる。さらに、負極対向部に、ポリエチレンを用いることで、高温放置においても、漏液、破裂のない安全な非水電解質二次電池を提供することができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 5H021 AA06 CC04 EE04 HH10
5H029 AJ12 AJ15 AK02 AK03 AK05
AK18 AL01 AL03 AL06 AL07
AL08 AL12 AL18 AM02 AM03
AM04 AM05 AM07 BJ12 CJ16
DJ04 DJ13 EJ12 HJ12 HJ18